

IO 10



27

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<p>(51) International Patent Classification <sup>5</sup>: C09J 183/10, 7/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) International Publication Number: WO 94/21744 (43) International Publication Date: 29 September 1994 (29.09.94)</p>
<p>(21) International Application Number: PCT/US94/01682 (22) International Filing Date: 14 February 1994 (14.02.94) (30) Priority Data: 08/032,033 16 March 1993 (16.03.93) US (71) Applicant: OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION [US/US]; Patent Dept., 360 Rainbow Boulevard South, Niagara Falls, NY 14302 (US). (71)(72) Applicants and Inventors: ROSENFELD, Jerold, C. [US/US]; 18 Willowgreen Drive, Amherst, NY 14228 (US). ROJSTACZER, Sergio, R. [AR/US]; 1 Bluebird Lane, Amherst, NY 14228 (US). TYRELL, John, A. [US/US]; 83 East Pine Lake, Williamsville, NY 14221 (US). (74) Agents: JONES, Wayne, A. et al.; 360 Rainbow Boulevard South, Niagara Falls, NY 14302 (US).</p>	<p>(81) Designated States: AU, CA, JP, KR, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Published <i>With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i></p> <div data-bbox="1063 661 1226 850" style="text-align: center;"> </div>	
<p>(54) Title: THREE-LAYER POLYIMIDESILOXANE ADHESIVE TAPE</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>Disclosed is an adhesive tape comprising a carrier film sandwiched between two layers of a fully imidized thermoplastic polyimidesiloxane adhesive. The tape is made by forming a solution in a solvent of a fully imidized thermoplastic polyimidesiloxane adhesive, applying said solution to both surfaces of a carrier film, and evaporating the solvent.</p>		

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	GB	United Kingdom	MR	Mauritania
AU	Australia	GE	Georgia	MW	Malawi
BB	Barbados	GN	Guinea	NE	Niger
BE	Belgium	GR	Greece	NL	Netherlands
BF	Burkina Faso	HU	Hungary	NO	Norway
BG	Bulgaria	IE	Ireland	NZ	New Zealand
BJ	Benin	IT	Italy	PL	Poland
BR	Brazil	JP	Japan	PT	Portugal
BY	Belarus	KE	Kenya	RO	Romania
CA	Canada	KG	Kyrgyzstan	RU	Russian Federation
CF	Central African Republic	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CG	Congo	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CH	Switzerland	KZ	Kazakhstan	SI	Slovenia
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovakia
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxembourg	TD	Chad
CS	Czechoslovakia	LV	Latvia	TG	Togo
CZ	Czech Republic	MC	Monaco	TJ	Tajikistan
DE	Germany	MD	Republic of Moldova	TT	Trinidad and Tobago
DK	Denmark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Spain	ML	Mali	US	United States of America
FI	Finland	MN	Mongolia	UZ	Uzbekistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

## THREE-LAYER POLYIMIDESILOXANE ADHESIVE TAPE

Background of the Invention

5           This invention relates to an adhesive tape having a polyimidesiloxane layer on either side of a carrier film. In particular, it relates to a three-layer tape wherein a polyimide carrier film is sandwiched between two polyimidesiloxane adhesive layers.

10           In the electronics industry adhesive tapes are used for a variety of purposes such as, for example, bonding a metal lead frame to an integrated circuit chip. Such tapes, useful for LOC (lead on chip) attachments, are required to be of high purity, have excellent adhesive properties, and  
15           be easy to apply using mass production techniques. Where wire bonding is done after the LOC attachment, it is desirable for the polyimidesiloxane adhesive to have a high Tg, usually above about 150°C. Examples of adhesive polyimides can be found in U.S. Patents 3,740,305 and  
20           4,543,295. Also see U.S. Patent 4,480,009.

          Some LOC tapes make use of polyimides that are applied as a polyamic acid layer to a polyimide carrier layer and are then imidized. The imidization of a polyamic acid results in the evolution of water and solvent which can  
25           cause blistering and a lack of uniform adhesion.

A good adhesive tape for use in the electronics and other industries could be applied with heat and pressure and without the evolution of any volatiles.

Summary of the Invention

We have discovered a superior adhesive tape which will bond together many different materials using only heat and pressure and without the evolution of volatiles. The adhesive tape of this invention consists of a carrier layer sandwiched between two fully imidized polyimidesiloxane adhesive layers. Because the polyimidesiloxane adhesive layers are fully imidized and are solventless, they do not evolve water, solvent, or other volatiles when heat and pressure are used to bond surfaces to the tape.

In order to manufacture this unusual tape, it is necessary to form a solution of a fully imidized polyimidesiloxane adhesive in a solvent. The solution is then applied to the carrier layer and the solvent is evaporated to form a fully imidized polyimidesiloxane. Surprisingly, a fully imidized polyimidesiloxane adhesive layer formed in this manner from solution without heat and pressure will adhere to the carrier layer as a non-tacky film, yet will flow and form a bond to other surfaces when heat and pressure are applied.

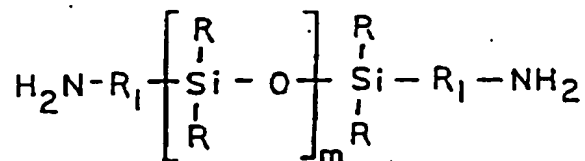
We have also found that tapes prepared according to the process of this invention have advantages over identical tapes made by imidizing a polyamic acid layer on a carrier layer. A major advantage of the tapes of this invention is that they can be made rapidly since it is only necessary to evaporate the solvent from the adhesive layer and it is not necessary to imidize the adhesive layer.

Description of the Invention

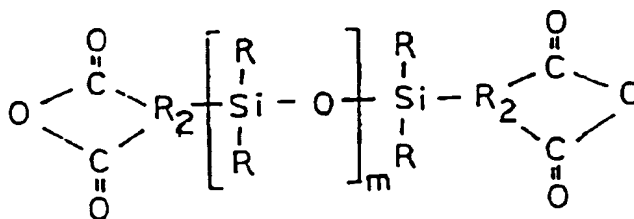
The polyimidesiloxanes used in the process and product of this invention must not only be fully imidized but must also be thermoplastic and soluble in a solvent.

5 Polyimidesiloxanes are formed by reacting a dianhydride with a diamine, where either a portion of the dianhydride or a portion of the diamine contains siloxane groups. That is, one uses either a dianhydride, a non-siloxane containing diamine, and a siloxane containing diamine, or one uses a  
10 dianhydride, a non-siloxane containing diamine, and a siloxane containing dianhydride. It is preferable to use siloxane containing diamines as they are more available and have good properties.




The siloxane-containing compounds may be either  
15 aromatic or non-aromatic, but non-aromatic compounds are preferred as they are more readily available. Examples of siloxane diamines that can be used include compounds having the formula



Examples of siloxane dianhydrides that can be used include compounds having the formula



where  $R$ ,  $R_1$ , and  $R_2$  are mono, di, and triradicals, respectively, each independently selected from a substituted or unsubstituted 1 to 12 carbon atom aliphatic group or a substituted or unsubstituted 6 to 10 carbon atom aromatic group. Examples of monoradicals include  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_n\text{CF}_3$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_3$ , and  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ . Examples of diradicals include

$-(\text{CH}_2)_n-$ ,  $-(\text{CH}_2)_m-$ ,  $-\text{CF}_2-$  and  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ . Examples of triradicals include  $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ , , , and .

where  $n = 1$  to  $10$  and  $m$  is  $1$  to  $200$ , but is preferably  $1$  to  $12$ . (Siloxane diamines are herein denoted by the notation "G<sub>n</sub>".)

Any dianhydride may be used in forming the polyimidesiloxane, although aromatic dianhydrides are preferred as they give superior properties. Examples of suitable dianhydrides include

1,2,5,6-naphthalene tetracarboxylic dianhydride;  
1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride;  
2,3,6,7-naphthalene tetracarboxylic dianhydride;  
2-(3',4'-dicarboxyphenyl) 5,6-dicarboxybenzimidazole dianhydride;  
2-(3',4'-dicarboxyphenyl) 5,6-dicarboxybenzoxazole dianhydride;  
2-(3',4'-dicarboxyphenyl) 5,6-dicarboxybenzothiazole dianhydride;  
2,2',3,3'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride;

- 2,3,3',4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride;  
3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BDTA);  
2,2',3,3'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride;  
2,3,3',4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride;  
5 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride (BPDA);  
bicyclo-[2,2,2]-octen-(7)-2,3,5,6-tetracarboxylic-2,3,5,6-  
dianhydride;  
thio-diphthalic anhydride;  
bis (3,4-dicarboxyphenyl) sulfone dianhydride;  
10 bis (3,4-dicarboxyphenyl) sulfoxide dianhydride;  
bis (3,4-dicarboxyphenyl oxadiazole-1,3,4) paraphenylene  
dianhydride;  
bis (3,4-dicarboxyphenyl) 2,5-oxadiazole 1,3,4-dianhydride;  
bis 2,5-(3',4'-dicarboxydiphenylether) 1,3,4-oxadiazole  
15 dianhydride;  
bis (3,4-dicarboxyphenyl) ether dianhydride or oxydiphthalic  
anhydride (ODPA);  
bis (3,4-dicarboxyphenyl) thioether dianhydride;  
bisphenol A dianhydride;  
20 bisphenol S dianhydride;  
2,2-bis (3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride  
or 5,5-[2,2,2-trifluoro-1-(trifluoromethyl)ethylidene]  
bis-1,3-isobenzofurandione) (6FDA);  
hydroquinone bisether dianhydride;  
25 bis (3,4-dicarboxyphenyl) methane dianhydride;  
cyclopentadienyl tetracarboxylic acid dianhydride;  
cyclopentane tetracarboxylic dianhydride;  
ethylene tetracarboxylic acid dianhydride;

perylene 3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride;  
pyromellitic dianhydride (PMDA);  
tetrahydrofuran tetracarboxylic dianhydride; and  
resorcinol dianhydride.

5           The anhydrides can be used in their tetraacid form or  
as mono, di, tri, or quatra esters of the tetra acid, but  
the dianhydride form is preferred because it is more  
reactive.

10           The preferred dianhydrides are ODPA, BPDA, BTDA, 6FDA,  
and PMDA or mixtures thereof, as these dianhydrides are  
readily available and have been found to give superior  
properties. The most preferred dianhydride is ODPA because  
it gives a polyimidesiloxane having better adhesion and good  
flexibility.

15           The non-siloxane containing diamine should be aromatic  
as those diamines give the best properties. Examples of  
suitable aromatic diamines include

m- and p-phenylenediamine;

2,4-(TDA), 2,5- and 2,6-diaminotoluene;

20           p- and m-xylylenediamine;

4,4'-diaminobiphenyl;

4,4'-diaminodiphenyl ether or 4,4'-oxydianiline

3,4'-oxydianiline (ODA);

4,4'-diaminobenzophenone;

25           3,3', 3,4', or 4,4-diaminophenyl sulfone or m,m-, m,p- or

p,p- sulfone dianiline;

4,4'-diaminodiphenyl sulfide;



WO 94/21744

PCT/US94/01682

- 3,3' or 4,4'-diaminodiphenylmethane or m,m- or p,p-methylene dianiline;
- 3,3'-dimethylbenzidine;
- 4,4'-isopropylidenedianiline;
- 5 1,4-bis(p-aminophenoxy)benzene;
- 1,3-bis(p-aminophenoxy)benzene;
- 4,4'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl;
- 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene (APB);
- 2,4-diamine-5-chlorotoluene;
- 10 2,4-diamine-6-chlorotoluene;
- 2,2-bis-4[4-aminophenoxy]phenyl propane (BAPP);
- trifluoromethyl-2,4-diaminobenzene;
- trifluoromethyl-3,5-diaminobenzene;
- 2,2'-bis(4-aminophenyl)-hexafluoropropane;
- 15 2,2-bis(4-phenoxy aniline) isopropylidene;
- 2,4,6-trimethyl-1,3-diaminobenzene;
- 4,4'-diamino-2,2'-trifluoromethyl diphenyl oxide;
- 3,3'-diamino-5,5'-trifluoromethyl diphenyl oxide;
- 4,4'-tri-fluoromethyl-2,2'-diamino biphenyl;
- 20 2,4,6-trimethyl-1,3-diaminobenzene;
- diaminoanthraquinone;
- 4,4'-oxybis[2-trifluoromethyl]benzenamine] (1,2,4-OBATF);
- 4,4'-oxybis[(3-trifluoromethyl)benzenamine];
- 4,4'-thiobis[(2-trifluoromethyl)benzenamine];
- 25 4,4'-thiobis[(3-trifluoromethyl)benzenamine];
- 4,4'-sulfoxylbis[(2-trifluoromethyl)benzenamine];
- 4,4'-sulfoxylbis[(3-trifluoromethyl)benzenamine];
- 4,4'-ketobis[(2-trifluoromethyl)benzenamine];

WO 94/21744

PCT/US94/01682

4,4'-[(2,2,2-trifluoromethyl-1-(trifluoromethyl)-  
ethylidene)bis(3-trifluoromethyl)benzenamine];  
4,4'-dimethylsilylbis[(3-trifluoromethyl)benzenamine].

5 The preferred aromatic diamines are TDA, APB, and BAPP  
due to their excellent properties.

The polyimidesiloxane can be made from about 1 to about  
80 wt% siloxane-containing monomers and about 20 to about 99  
wt% monomers that do not contain siloxane. Preferably, it  
is made from about 1 to about 30 wt% siloxane-containing  
10 monomers and about 70 to about 99 wt% monomers that do not  
contain siloxane. Generally, stoichiometric quantities of  
diamine and dianhydride are used to obtain the highest  
molecular weight polyimidesiloxane but the equivalent ratio  
of dianhydride to diamine can range from 1:2 to 2:1.

15 The polyimidesiloxanes are typically prepared in  
solution. The solvent used to form the solution of the  
polyimidesiloxane must, of course, dissolve the  
polyimidesiloxane. Suitable solvents depend upon the  
particular composition of the polyimidesiloxane that is to  
20 be made and dissolved, but may include N-methylpyrrolidinone  
(NMP), diglyme, triglyme, cyclohexanone, cyclopentanone,  
dimethylacetamide, and mixtures of these solvents. The  
solvent preferably has a boiling point between 130 and 210°C  
as lower boiling solvents may evaporate too readily from the  
25 completed tape and higher boiling solvents may be too  
difficult to remove from the tape. The solution of the  
polyimidesiloxane in the solvent can be any percent solids  
desired, but it is preferably about 10 to about 30 wt%

WO 94/21744

PCT/US94/01682

solids as more dilute solutions mean more solvent to evaporate and more concentrated solutions are too viscous. A particularly preferred polyimidesiloxane adhesive is made from ODP, APB, and G, in NMP.

5           The first reaction, which forms the polyamic acid, occurs at room temperature and the second reaction, which closes the imide ring, occurs at a temperature of about 150 to about 180°C. Typically, the reaction mixture is refluxed several hours to imidize the polymer. A more complete  
10 description of the preparation of solvent-soluble fully imidized thermoplastic adhesive polyimidesiloxanes can be found in U.S. Patent 4,973,645, herein incorporated by reference.

          The carrier film can be made from almost any organic  
15 polymeric material to which the polyimidesiloxane can adhere. The polymeric material should have sufficient solvent resistance to the polyimidesiloxane solution to prevent its dissolution. The surface of the carrier film can be prepared to enhance the adhesion of the  
20 polyimidesiloxane to it. Such preparation may include treatment with a corona or with various chemicals. Many types of carrier films are sold pretreated to increase their adhesion. Preferably, the carrier film is either an amorphous polymer with a  $T_g$  greater than 150°C or a  
25 crystalline polymer with a melting point greater than 150°C so that it can easily withstand the bonding conditions. Examples of such carrier films include polyimides, polyimidesiloxanes, polyethylene terephthalate,

WO 94/21744

PCT/US94/01682

polyetheretherketones, polysulfones, and polyamides, such as nylon 66. The preferred material for the carrier film is a polyimide. The thickness of the carrier film can vary from about 1/2 to about 10 mils, but it is preferably about 1 to about 2 mils thick.

The tapes of this invention are made by applying the solution of the polyimidesiloxane to the carrier film and evaporating the solvent from the solution. Typically, the carrier film is positioned horizontally while the solution is spread over its upper surface with a doctor blade. The solvent is then evaporated, the carrier film is inverted, and the procedure is repeated. This can be accomplished by hand or in an automated process. Other methods of manufacturing the tape, such as by dipping or running the carrier film through a solution of the polyimidesiloxane followed by wiping and evaporation, are also contemplated. Repeated applications of the solution may be required to build up the desired thickness of adhesive on the tape. The adhesive layer can have a thickness of about 0.1 to about 5 mils on each side of the carrier film and a preferred thickness is about 0.5 to about 1 mils on each side.

After the tape has been made and the solvent evaporated, the adhesive surfaces are no longer tacky and the tape can be rolled up and stored for use. During use the tape is cut to the desired size and the surfaces to be bonded to it are heated and pressed against it. Typically, a temperature of about 200 to about 350°C is used and a pressure of about 10 to about 200 psi. The tape forms a

bond quickly and generally the pressure needs to be applied for only about 1 to about 30 seconds.

Although the tape can be used for many different applications, the principal use contemplated for the tape of this invention is to bond components in the microelectronics industry. Such uses include bonding metal lead frames to integrated circuit chips, chips to lead frames, lead frames to each other, chips to chip carriers and chips to heat spreaders.

The following examples further illustrate this invention.

#### Example 1

To a dry 12 liter 3 neck flask equipped with overhead stirrer, thermometer, Dean-Stark trap, and nitrogen inlet on top of the condenser was added 5 liters dry NMP and 750 milliliters of toluene. To this flask, with stirring, was added 503.64 grams (1.62 moles) ODPA and then 24 grams (.096 mole) G, and 96 grams (.114 mole of siloxane diamine with average molecular weight = 841) G<sub>2</sub>. The reaction was stirred four hours and then 577.92 grams (1.41 moles) BAPP was added. The reaction was stirred overnight and the next day, 250 milliliters of NMP and 18 grams DABCO was added. The reaction was heated to reflux and water removed. The reflux was maintained for 4 hours with the pot temperature gradually increasing from about 155°C to about 172°C. About 120 cc of an aqueous phase was removed during this period. After this time, vacuum was applied to remove about 35 - 40% of the solvent. The reaction mixture was cooled to about

80°C and precipitated into water. The mixture was filtered, washed, reslurried in deionized water and refiltered. The precipitate was then dried at 105°C for three days.

#### Examples 2 - 7

5           Example 1 was repeated using different monomers. The following table summarizes the preparation of these polyimidesiloxane adhesives:

10           The Glass Transition Temperature T<sub>g</sub> was determined by Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA). The T<sub>g</sub> is taken as the temperature at which the dissipation Tan delta peaks at a heating rate of 4C/min in tension mode at 1 Hz.

Exam ple	Dianhydride (pbw)	Diamine (pbw)	Siloxane Diamine (pbw)	T <sub>g</sub> /°C
15       1	503.64 ODPA	577.92 BAPP	24G <sub>1</sub> + 96 G <sub>2</sub> (MW=841)	208
2	490.8 ODPA	610.4 BAPP	100.28 G <sub>12</sub> (MW=1106)	227
3	71.95 ODPA	28.36 TDA	67.73 G <sub>2</sub> (MW=841)	215
	+ 34.42 6FDA	23.65 APB	37.5 G <sub>2</sub> (MW=841)	124
4	38.93 ODPA	63.91 TDA	194.93 G <sub>2</sub> (MW=867)	185
20       5	241.16 BTDA	40.8 APB	1.0G <sub>1</sub> + 10.0 G <sub>2</sub> (MW=841)	187
6	45.7 BPDA	21.64 TDA	311.21 G <sub>2</sub> (MW=860)	62
7	167.15 ODPA			

Example 8

The polyimidesiloxane of Example 1 was heated in nitrogen at 190°C for 15 hours to increase the molecular weight and then dissolved in NMP and the solution filtered through a 5 micron cartridge filter to give about 3.5 liters of a solution having 21% by weight solids and a viscosity of 95 poise. This solution was further diluted with about 100 cc of NMP to decrease viscosity and then used to coat Upilex SGA polyimide (from Ube). This polyimide was used in a 12" width and 2 mil thickness in roll form. The polyimide sheet was passed through a two roll coater equipped with a trough containing the polyimidesiloxane solution and a knife to control thickness and then through a two zone heated oven with zone 1 (forty feet length) set at 93°C and zone 2 (one hundred and ten feet length) set at 177°C. The polyimide was coated at a rate of 25 feet per minute. After the first side was coated, the single sided sheet was passed through the coater a second time under the same conditions to give a polyimide coated on each side with the polyimidesiloxane of Example 1. The total thickness of the sheet was 3.6 mils.

Example 9

The polyimidesiloxane of Example 2 was dissolved in NMP and the solution filtered through a 5 micron cartridge filter to give about 3.5 liters of a solution having 16% by weight solids and a viscosity of 9.0 poise. This polyimidesiloxane was used as in Example 8 to give a polyimide coated on each side with the polyimidesiloxane of Example 2. The total thickness of the sheet was 3.6 mils.

Example 10

The polyimidesiloxane of Example 3 was heated at 200°C for 19 hours to increase the molecular weight and then dissolved in NMP and the solution filtered through a 5 micron cartridge filter to give about 3.5 liters of a solution having 24% by weight solids and a viscosity of 7.5 poise. This polyimidesiloxane was used as in Example 8 to give a polyimide coated on each side with the polyimidesiloxane of Example 3. The total thickness of the sheet was 3.6 mils.

Example 11

The polyimidesiloxane of Example 4 was dissolved in cyclohexanone to give a form a homogenous but hazy solution containing 25% by weight solids. Strips of PET (polyethyleneterephthalate) film 5 mils thick and about 0.5 inch wide were dipped in the polymer solution then hung up to drain off and air dry for 5 days. The coated film was about 6.3 mils thick.

Example 12

A nylon 6-6 film which is about 4 mils thick was coated as in example 11. The coated film was about 6 mils thick.

Example 13

The polyimidesiloxane of Example 5 was dissolved in cyclohexanone to give a solution containing 25% by weight solids. A strip of 2 mil thick Kapton H was dipped in the solution and allowed to drain off. The coated strip was then dried in a 150 C oven for about 1 hour. The coated film was about 4 mils thick.



Example 14

The polyimidesiloxane of Example 6 was dissolved in NMP to give a solution containing 25% by weight solids. A strip of 2 mil thick polyimide film (Kapton H from DuPont) was dipped in this solution and allowed to drain off and air dry. It was dried further in a 200°C oven for about 1 hour.

Example 15

Example 14 was repeated except that 1 mil thick Kapton H was used.

Example 16

The polyimidesiloxane of Example 6 was dissolved in diglyme to give a solution containing 40 % by weight solids. The solution was filtered through a 10 micron filter and then a 1 micron filter. Strips of Kapton H, 2 5/16 inches wide and 2 mils thick and about 6 inches long were passed through the above solution and hung up to air dry for several days.

Example 17

A strip (about 1 cm<sup>2</sup>) was cut from the coated tape of Example 8 and placed between a strip of alloy 42 metal and the coated side of a piece of silicon wafer precoated with a PMDA-ODA polymer. (This precoating was done by spinning a solution of 0.17 % 3-aminopropyltriethoxysilane on a 4 inch silicon wafer for 30 seconds at 5000 rpm, then a 15 % solution of PMDA- 4,4'-ODA polyamic acid in 75/25 NMP/xylene for 30 seconds at 3000 rpm and drying at 5° C/minute to 350° C/60 minute in a nitrogen atmosphere). The assembly was placed on a hot plate at 275°C and with no pressure for 10

seconds. Then 5.5 pounds of pressure was applied for 10 seconds and the assembly was removed and the adhesion tested on a HMP model 1750 die shear tester. Four assemblies were tested and averaged to give a shear adhesion of greater than 25 kg/cm<sup>2</sup>.

#### Examples 18 - 25

Example 17 was repeated using the tape of Examples 9 to 16. The following table gives the results:

Example	Tape from Example	Hot Plate Temperature (°C)	Shear Adhesion (kg/cm <sup>2</sup> )
17	8	275	>25
18	9	350	>25
19	10	275	>25
20	11	225	>25
21	12	225	>25
22	13	275	>25
22A	13(A) <sup>1</sup>	275	>25
22B	13(B) <sup>2</sup>	275	>25
23	14	275	>25
24	15	275	>25
25	16	250	>25

<sup>1</sup> Same as Example 13, but between copper and an uncoated silicon wafer.

<sup>2</sup> Same as Example 13, but between ceramic and an uncoated silicon wafer.

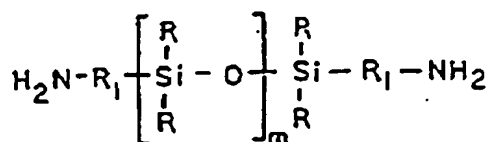
These examples demonstrate that the trilayer films of this invention can be used to form strong bonds between various surfaces.

## WE CLAIM:

1. An adhesive tape comprising a carrier film sandwiched between two layers of fully imidized thermoplastic polyimidesiloxane adhesive.
2. An adhesive tape according to Claim 1 wherein said carrier film is selected from polyimide, polyimidesiloxane, polyethylene terephthalate, and polyamide.
3. An adhesive tape according to Claim 1 wherein said carrier film is polyimide.
4. An adhesive tape according to Claim 1 wherein said carrier film is about 1/2 to about 10 mils. thick.
5. An adhesive tape according to Claim 1 wherein said polyimidesiloxane adhesive comprises the reaction product of an aromatic dianhydride, a non-siloxane containing diamine, and siloxane containing diamine.
6. An adhesive tape according to Claim 5 wherein said siloxane diamine comprises about 1 to about 70 wt% of said polyimidesiloxane.
7. An adhesive tape according to Claim 5 wherein said aromatic dianhydride is selected from the group consisting of benzophenone tetracarboxylic acid dianhydride, oxydiphthalic anhydride, biphenyl dianhydride, 6FDA, pyromellitic dianhydride, and mixtures thereof.

8. An adhesive tape according to Claim 7 wherein said aromatic dianhydride is oxydiphthalic anhydrid .
9. An adhesive tape according to Claim 5 wherein said aromatic diamine is selected form the group consisting of toluene diamine, 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene, and 2,2-bis(4[4-aminophenoxy]phenyl)propane.

10. An adhesive tape according to Claim 5 wherein said siloxane diamine has the formula



where R is a monovalent radical and R<sub>1</sub> is a divalent radical and each R and R<sub>1</sub> are independently selected from substituted or unsubstituted 1 to 12 carbon atom aliphatic group and substituted and unsubstituted 6 to 10 carbon atom aromatic group and m is 1 to 200.

11. An adhesive tape according to Claim 10 wherein said aromatic dianhydride is oxydiphthalic anhydride, said non-siloxane containing diamine is 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene, "m" in the formula for said siloxane diamine is 9, and said solvent is N-methylpyrrolidinone.

12. A method making an adhesive tape comprising
- A. forming a solution in a solvent of a fully imidized polyimidesiloxane;
  - B. applying said solution to both surfaces of a carrier film; and

- 6 C. evaporating the solvent from said solution.
- 1 13. A method according to Claim 12 wherein said solution is  
2 applied first to one surface of said carrier film and  
3 the solvent is evaporated and then said solution is  
4 applied to the other surface of said film and then the  
5 solvent is evaporated.
- 1 14. A method according to Claim 12 wherein said solution of  
2 polyimidesiloxane is formed by dissolving in said  
3 solvent an aromatic dianhydride, a non-siloxane  
4 containing diamine, and a siloxane containing diamine,  
5 heating said solution to form a polyamic acid, and  
6 further heating said solution to form a  
7 polyimidesiloxane.
15. A method according to Claim 12 wherein the boiling  
point of said solvent is about 130 to about 210°C.
16. A method according to Claim 12 wherein said solution is  
about 10 to about 30 wt% solids.
- 1 17. A method according to Claim 12 including the additional  
2 last step of placing said adhesive tape between two  
3 surfaces and pressing two said surfaces together at a  
4 temperature of about 200 to about 350°C at pressure of  
5 about 10 to about 200 psi for about 1 to about 30  
6 seconds.
18. A method according to Claim 17 wherein said surfaces  
are a metal lead frame and an integrated circuit chip.
19. A method according to Claim 12 including the additional  
last step of rolling said tape up.

WO 94/21744

PCT/US94/01682

20. A roll d up tape made according to the method of Claim  
19.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No. PCT/US 94/01682		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C09J183/10 C09J7/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C09J C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 284 803 (OCCIDENTAL) 5 October 1988 see page 20, line 5 - line 10; claims 1,25	1-20
Y	EP,A,0 518 060 (OCCIDENTAL) 16 December 1992 see page 5, line 40 - line 52	1-20
Y	US,A,3 740 305 (HOBACK ET AL) 19 June 1973 cited in the application see claims 1,12	1-20
A,P	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-191755 & JP,A,5 117 622 (SUMITOMO) 14 May 1993 see abstract	1-20
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search  6 July 1994		Date of stating of the international search report  15. 07. 94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 2103 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Tlx. 31 631 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Lentz, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1993)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
PCT/US 94/01682

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 4 829 131 (LEE) 9 May 1989 see column 4, line 50 - line 54; claim 1	1

Form PCT/ISA/210 (annex to the second sheet) (July 1992)



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

Int. Appl. No.  
**PCT/US 94/01682**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0284803	05-10-88	CA-A- 1299801	28-04-92
		JP-A- 63260924	27-10-88
		US-A- 4956437	11-09-90
		US-A- 4973645	27-11-90
		US-A- 4957993	18-09-90
EP-A-0518060	16-12-92	US-A- 5209981	11-05-93
		JP-A- 5178992	20-07-93
US-A-3740305	19-06-73	NONE	
US-A-4829131	09-05-89	CA-A- 1321442	17-08-93
		EP-A- 0328028	16-08-89
		JP-A- 2147630	06-06-90

Form PCT/ISA/210 (protect family member) (July 1993)

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-507821

(43) 公表日 平成8年(1996)8月20日

(51) Int.Cl. <sup>*</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 9 J 7/02	J K P	6904-4 J	
B 2 9 C 65/50		7639-4 F	
B 3 2 B 27/34		9349-4 F	
C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J	
C 0 9 J 7/02	J H R	6904-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-521028  
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)2月14日  
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)6月30日  
 (86) 国際出願番号 PCT/US 94/01682  
 (87) 国際公開番号 WO 94/21744  
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)9月29日  
 (31) 優先権主張番号 08/032, 033  
 (32) 優先日 1993年3月16日  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, CA, JP, KR

(71) 出願人 オクシデンタル ケミカル コーポレイション  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14302  
 ナイアガラ フォールズ レインボウ  
 ブールヴァード サウス 360 パテント  
 デパートメント  
 (71) 出願人 ローゼンフェルド ジェロルド シー  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14228  
 アムハースト ウィローグリーン ドラ  
 イヴ 18  
 (74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3層ポリイミドシロキサン接着テープ

## (57) 【要約】

2つの十分にイミド化した熱可塑性ポリイミドシロキサン接着剤層に挟まれたキャリアフィルムを含む接着テープを提供する。該テープは、十分にイミド化した熱可塑性ポリイミドシロキサン接着剤の溶媒による溶液を形成し、該溶液をキャリアフィルムの両面に塗布し、該溶媒を蒸発させることにより製造する。

## 【特許請求の範囲】

1. 2つの十分にイミド化した熱可塑性ポリイミドシロキサン接着剤層に挟まれたキャリヤフィルムを含む接着テープ。

2. 前記キャリヤフィルムが、ポリイミド、ポリイミドシロキサン、ポリエチレンテレフタレート、及びポリアミドから選ばれる、請求項1記載の接着テープ。

3. 前記キャリヤフィルムがポリイミドである、請求項1記載の接着テープ。

4. 前記キャリヤフィルムが約13～約250 $\mu$ m (0.5～10ミル)の厚さである、請求項1記載の接着テープ。

5. 前記ポリイミドシロキサン接着剤層が、芳香族二無水物、非シロキサン含有ジアミン、及びシロキサン含有ジアミンの反応生成物を含む、請求項1記載の接着テープ。

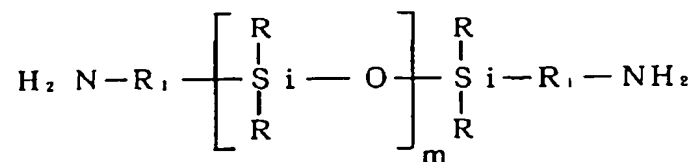
6. 前記シロキサンジアミンが前記ポリイミドシロキサンを約1～約70重量%含む、請求項5記載の接着テープ。

7. 前記芳香族二無水物が、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビフェニル二無水物、6FDA、ピロメリット酸二無水物、及びそれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項5記載の接着テープ。

8. 前記芳香族二無水物がオキシジフタル酸二無水物である、請求項7記載の接着テープ。

9. 前記芳香族ジアミンが、トルエンジアミン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、及び2,2-ビス-(4〔4-アミノフェノキシ〕フェニル)プロパンからなる群から選ばれる、請求項5記載の接着テープ。

10. 前記シロキサンジアミンが次の一般式で表される、請求項5記載の接着テープ。



(式中、Rは一価の基、R<sub>1</sub>は二価の基であって、R及びR<sub>1</sub>は置換又は未置換の炭素原子1-12個の脂肪族基及び置換又は未置換の炭素原子6-10個の芳香族

基から各々独立に選ばれ、 $m=1\sim 200$ である。)

11. 前記芳香族二無水物がオキシジフタル酸二無水物であり、前記非シロキサン含有ジアミンが1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンであり、前記シロキサンジアミンの一般式中の $m$ が9であり、溶媒がN-メチルピロリジノンである、請求項10記載の接着テープ。

12. 次の各工程を含む、接着テープの製造方法。

A. 十分にイミド化したポリイミドシロキサンの溶媒による溶液を形成する工程；

B. 該溶液をキャリアフィルムの両面に塗布する工程；及び、

C. 該溶液から溶媒を蒸発させる工程。

13. 前記溶液を先ず前記キャリアフィルム的一方の面に塗布し、溶媒を蒸発させ、次に該溶液を該フィルムの他方の面に塗布し、次いで溶媒を蒸発させる、請求項12記載の方法。

14. 前記溶媒に芳香族二無水物、非シロキサン含有ジアミン、及びシロキサン含有ジアミンを溶解し、該溶液を加熱してポリアミン酸を形成し、該溶液を更に加熱してポリイミドシロキサンを形成することにより前記ポリイミドシロキサンの溶液を形成する、請求項12記載の方法。

15. 前記溶媒の沸点が約 $130\sim 210^{\circ}\text{C}$ である、請求項12記載の方法。

16. 前記溶液の固形分が約 $10\sim 30$ 重量％である、請求項12記載の方法。

17. 前記接着テープを2つの表面の間に置き、温度を約 $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ とし、圧力を約 $7\times 10^3\sim 140\times 10^3\text{ kg/m}^2$  ( $10\sim 200\text{ psi}$ ) として約 $1\sim 30$ 秒間該2つの表面を相互に押しつける最終工程を更に含む、請求項12記載の方法。

18. 前記表面が金属リードフレーム及び集積回路チップである、請求項17記載の方法。

19. 前記テープを巻き取る最終工程を更に含む、請求項12記載の方法。

20. 請求項19記載の方法により製造した巻き取りテープ。

## 【発明の詳細な説明】

## 3層ポリイミドシロキサン接着テープ

技術分野

本発明は、キャリアフィルム of のいずれかの側にポリイミドシロキサン層を有する接着テープに関する。特に、本発明は、ポリイミドキャリアフィルムが2つのポリイミドシロキサン接着剤層に挟まれた3層テープに関する。

背景技術

エレクトロニクス業界においては、金属リードフレームを集積回路チップに結合する等の様々な目的で接着テープが用いられる。そのようなテープは、LOC（リード・オン・チップ）アタッチメントに有用であるが、高純度であって、優れた接着特性を有し、かつ大量生産手法に容易に適用し得ることが要求される。LOCアタッチメントの後にワイヤーボンディングを行う場合には、ポリイミドシロキサン接着剤は高いT<sub>g</sub>（通常は約150℃以上）を有するのが望ましい。接着性ポリイミドの例は、米国特許第3,740,305号及び第4,543,295号明細書中に見出される。米国特許第4,480,009号明細書も参照されたい。

ポリイミドキャリア層にポリアミン酸（polyamic acid）層として塗布した後にイミド化したポリイミドを利用したLOCテープもある。ポリアミン酸をイミド化すると水及び溶媒を発生し、膨れや接着の均一性を欠く原因となり得る。エレクトロニクス及び他の産業において使用するための良好な接着テープは、熱及び圧力を印加することが可能であってかついかなる揮発物をも発生させないものである。

発明の開示

熱及び圧力のみを用いてかつ揮発物を発生させないで、多くの異なる材料を相互に結合し得る優れた接着テープを見出した。本発明の接着テープは、2つの十分にイミド化したポリイミドシロキサン接着剤層に挟まれたキャリア層からなる。ポリイミドシロキサン接着剤層は十分にイミド化され、溶媒を含まないので、  
表

面にテープを結合するために熱及び圧力を印加しても、水、溶媒又はその他の揮

発物を発生しない。

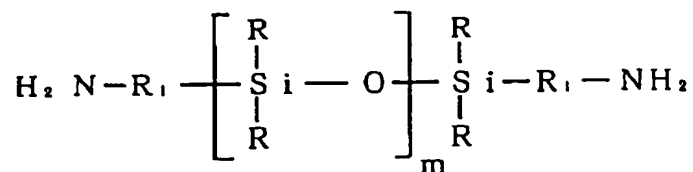
この特殊なテープを製造するためには、十分にイミド化したポリイミドシロキサン接着剤の溶媒溶液を形成する必要がある。該溶液を次にキャリア層に塗布し、溶媒を蒸発させて十分にイミド化したポリイミドシロキサンを形成する。驚くべきことに、この方法により溶液から熱及び圧力を用いずに形成した十分にイミド化したポリイミドシロキサン接着剤層は、キャリア層に非粘着性フィルムとして接着する一方、熱及び圧力を印加すると流動して他の表面に対して結合を形成し得る。

更に、本発明の製法により製造したテープがキャリア層上のポリアミン酸層をイミド化することにより作製した同一のテープに比して有利な点を有することも見出した。本発明によるテープの主たる利点は、接着剤層から溶媒を蒸発させるだけでよく、接着剤層をイミド化する必要がないことから、迅速に製造し得ることにある。

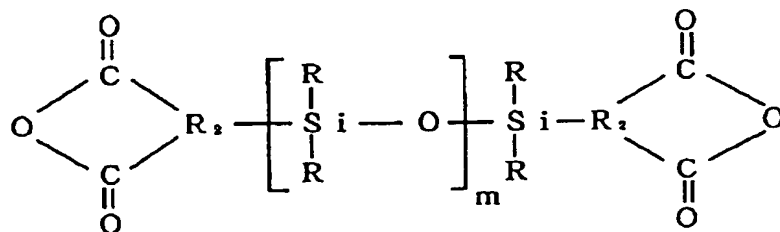
#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の製法及び製品に使用するポリイミドシロキサンは、十分にイミド化しているのみならず、更に熱可塑性であって溶媒に可溶でなければならない。ポリイミドシロキサンは二無水物をジアミンと反応させて形成するが、この場合において二無水物の一部又はジアミンの一部がシロキサン基を含む。即ち、二無水物、非シロキサン含有ジアミン、及びシロキサン含有ジアミンを使用するか、又は二無水物、非シロキサン含有ジアミン、及びシロキサン含有二無水物を使用することとなる。入手が容易であってかつ良好な特性を有するため、シロキサン含有ジアミンを使用するのが好ましい。

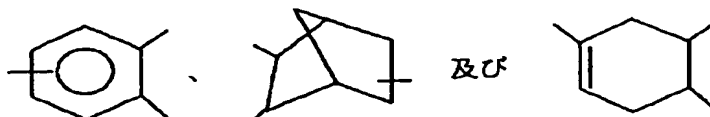
シロキサン含有化合物は芳香族又は非芳香族のいずれかであってよいが、入手が比較的容易であるため非芳香族化合物が好ましい。使用可能なシロキサンジアミンには、次式で表される化合物が含まれる。



使用可能なシロキサン二無水物には、次式で表される化合物が含まれる。



(式中、R、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、各々一価、二価、及び三価の基であって、置換又は未置換の炭素原子1~12個の脂肪族基又は置換又は未置換の炭素原子6~10個の芳香族基から各々独立に選ばれる。一価の基の例には-CH<sub>3</sub>、-CF<sub>3</sub>、-CH=CH<sub>2</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CF<sub>3</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-CF<sub>3</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>、及び-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-O-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>が含まれる。二価の基の例には-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, -CF<sub>2</sub>-及び-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-が含まれる。三価の基の例には>CH-CH<sub>2</sub>-,



(式中、n=1~10であり、m=1~200であるが好ましくは1~12である

(シロキサンジアミンをここでは記号G<sub>n</sub>で表す。))が含まれる。)

ポリイミドシロキサンの形成においては任意の二無水物を使用してよいが、優れた特性を付与するため芳香族二無水物が好ましい。適切な二無水物の例には、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物; 1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物; 2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物; 2-(3', 4'-ジカルボキシフェニル)-5, 6-ジカルボ

キシベンズイミダゾール二無水物；2-(3', 4'-ジカルボキシフェニル)-5, 6-ジカルボキシベンズキサゾール二無水物；2-(3', 4'-ジカルボキシフェニル)-5, 6-ジカルボキシベンゾチアゾール二無水物；2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物；2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物；3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BDTA)；2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物；2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物；3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA)；ビシクロ〔2, 2, 2〕-オクテン-(7)-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸-2, 3, 5, 6-二無水物；チオージフタル酸二無水物；ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物；ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホキシド二無水物；ビス(3, 4-ジカルボキシフェニルオキサジアゾール-1, 3, 4)パラフェニレン二無水物；ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)2, 5-オキサジアゾール-1, 3, 4-二無水物；ビス2, 5-(3', 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル)1, 3, 4-オキサジアゾール二無水物；ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物又はオキシジフタル酸二無水物 (ODPA)；ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)チオエーテル二無水物；ビスフェノールA二無水物；ビスフェノールS二無水物；2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物又は5, 5'-〔2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン〕ビス-1, 3-イソベンゾフランジオン (6FDA)；ヒドロキノンビスエーテル二無水物；ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物；シクロペンタジエニルテトラカルボン酸二無水物；シクロペンタンテトラカルボン酸二無

水物；エチレンテトラカルボン酸二無水物；ペリレン3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物 (PMDA)；テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物；及びレゾルシノール二無水物が含まれる。

二無水物は四価の酸の形又は該四価の酸の一価、二価、三価又は四価のエステ



ルとして使用し得るが、比較的反応性が高いため二無水物の形が好ましい。

好ましい二無水物は、入手が容易であって優れた特性を付与することが知られていることから、ODPA、BPDA、BTDA、6FDA、及びPMDA又はそれらの混合物である。最も好ましい二無水物は、良好な接着性及び良好な柔軟性を有するポリイミドシロキサンを提供することから、ODPAである。

最も優れた特性を付与することから、非シロキサン含有ジアミンは芳香族であるべきである。適切な芳香族ジアミンの例には、m-及びp-フェニレンジアミン；2,4-(TDA)、2,5-及び2,6-ジアミノトルエン；p-及びm-キシリレンジアミン；4,4'-ジアミノビフェニル；4,4'-ジアミノジフェニルエーテル又は4,4'-オキシジアニリン3,4-オキシジアニリン(ODA)；4,4'-ジアミノベンゾフェノン；3,3'、3,4'、又は4,4'-ジアミノフェニルスルホン又はm,m-、m,p-又はp,p-スルホンジアニリン；4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド；3,3'又は4,4'-ジアミノジフェニルメタン又はm,m-又はp,p-メチレンジアニリン；3,3'-ジメチルベンジジン；4,4'-イソプロピリデンジアニリン；1,4-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン；1,3-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン；4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル；1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB)；2,4-ジアミン-5-クロロトルエン；2,4-ジアミン-6-クロロトルエン；2,2-ビス-4〔4-アミノフェノキシ〕フェニルプロパン(BAPP)；トリフルオロメチル-2,4-ジアミノベンゼン；トリフルオロメチル-3,5-ジアミノベンゼン；2,2'-ビス(4-アミノフェニル)-ヘキサフルオロプロパン；2,2-ビス(4-フェノキシアニリン)イソプロピリデン；2,4,6-トリメチル-1,3-ジアミノベンゼン；4,4'-ジアミノ-2,2'-トリフルオロメチルジフェニルオキシド；3,3'-ジアミノ-5,5'-トリフルオロメチルジフェニルオ

キシド；4,4'-トリフルオロメチル-2,2'-ジアミノビフェニル；2,4,6-トリメチル-1,3-ジアミノベンゼン；ジアミノアントラキノン；

4, 4'-オキシビス〔2-トリフルオロメチル〕ベンゼンアミン〕(1, 2, 4-OBABTF) ; 4, 4'-オキシビス〔(3-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン〕 ; 4, 4'-チオビス〔(2-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン〕 ; 4, 4'-チオビス〔(3-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン〕 ; 4, 4'-スルホキシルビス〔(2-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン〕 ; 4, 4'-スルホキシルビス〔(3-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン〕 ; 4, 4'-ケトビス〔(2-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン〕 ; 4, 4'-〔(2, 2, 2-トリフルオロメチル-1-(トリフルオロメチル)-エチリデン)ビス(3-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン〕 ; 4, 4'-ジメチルシリルビス〔(3-トリフルオロメチル)ベンゼンアミン〕が含まれる。

優れた特性を有することから、好ましい芳香族ジアミンはTDA、APB、及びBAPPである。

ポリイミドシロキサンは約1～約80重量%のシロキサン含有モノマー及び約20～約99重量%のシロキサンを含有しないモノマーから製造し得る。好ましくは、約1～約30重量%のシロキサン含有モノマー及び約70～約99重量%のシロキサンを含有しないモノマーから製造する。一般に、理論量のジアミン及び二無水物を用いて最高の分子量のポリイミドシロキサンを得るが、二無水物のジアミンに対する当量比は1:2～2:1の範囲であってよい。

ポリイミドシロキサンは一般に溶液状に調製する。ポリイミドシロキサンの溶液を形成する溶媒は、もちろん、ポリイミドシロキサンを溶解するものでなければならない。適切な溶媒は、製造され溶解されるポリイミドシロキサンの特定の組成に依存するが、N-メチルピロリジノン(NMP)、ジグリム(diglyme)、トリグリム(triglyme)、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジメチルアセトアミド及びこれらの溶媒の混合物が含まれる。沸点の低い溶媒は完成したテープからあまりに容易に揮発してしまい、また沸点の高い溶媒はテープから除去することが非常に困難となるため、溶媒の沸点は130～210℃であることが好ましい。該溶媒によるポリイミドシロキサン溶液の固形分は所望により何%であってもよいが、

溶液が希薄すぎることは蒸発する溶媒が多すぎることであり、またあまりに濃厚であると粘度が高くなりすぎるため、約10～約30重量%が好ましい。特に好ましいポリイミドシロキサン接着剤は、ODPA、APB及びG<sub>9</sub>のNMP溶液から製造する。

ポリアミン酸を形成する第1の反応は室温で起き、イミド環を閉じる第2の反応は約150～約180℃で起きる。一般に、反応混合物を数時間還流してポリマーをイミド化する。溶媒に可溶な十分にイミド化した熱可塑性接着剤ポリイミドシロキサンの調製についての更に完全な記載は、米国特許第4,973,645号明細書中にあり、その内容は本明細書に含まれるものとする。

前記キャリアフィルムは、ポリイミドシロキサンが接着し得るものであればほぼ任意の有機ポリマー材料からなるものでよい。該ポリマー材料は、ポリイミドシロキサン溶液により溶解することのない程度に耐溶剤性を有していなければならない。キャリアフィルムの表面を改質して、該表面に対するポリイミドシロキサンの接着性を向上させることができる。そのような改質法にはコロナ又は様々な化学物質を用いた処理が含まれる。接着性を向上させる予備処理がなされた様々な種類のキャリアフィルムが販売されている。結合条件に容易に耐え得ることから、キャリアフィルムはT<sub>g</sub>が150℃以上の無定形ポリマー又は融点が150℃以上の結晶性ポリマーのいずれかであることが好ましい。そのようなキャリアフィルムの例にはポリイミド、ポリイミドシロキサン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン及びポリアミド（ナイロン66等）が含まれる。キャリアフィルムについて好ましい材料はポリイミドである。キャリアフィルムの厚さは約13～約250μm（約1/2～約10ミル）で変化してよいが、約25～約51μm（約1～約2ミル）の厚さが好ましい。

本発明のテープは、ポリイミドシロキサン溶液をキャリアフィルム上に塗布し、溶液から溶媒を蒸発させることにより製造する。一般に、前記キャリアフィルムは、前記溶液をその上部表面にドクターブレードで展開する間水平に置かれる。次に溶媒を蒸発させ、該キャリアフィルムを反転させ、前記手順を繰り返す。これは手作業でも自動化工程でも行い得る。該キャリアフィルムをポリイミドシロキサン溶液に浸漬しあるいは通過させた後に拭き取り又は蒸発させる等の、

他

のテープ製造方法を使用することも考えられる。テープ上に所望の厚さの接着剤を積層させるために、該溶液を繰り返し塗布する必要がある場合がある。接着剤層の厚さはキャリアフィルムの各面上で約2.5～約130 $\mu\text{m}$  (約0.1～約5ミル)であってよく、好ましい厚さは各面上で約13～約25 $\mu\text{m}$  (約0.5～約1ミル)である。

テープを製造して溶媒を蒸発させた後は、接着面はもはや粘着性ではなく、テープを巻取り、使用のため保管しておくことができる。使用の際には該テープを所望の寸法に切断し、テープに対し結合すべき面を加熱し、テープに対して押しつける。一般に、温度を約200～約350℃とし、圧力を約 $7 \times 10^3$ ～約 $140 \times 10^3 \text{ kg/m}^2$  (約10～約200psi)とする。テープは即座に結合するため、一般には必要な圧力印加時間は約1秒～約30秒に過ぎない。

該テープは多くの異なる用途に使用可能であるが、本発明のテープの主たる用途は、マイクロエレクトロニクス産業での部品の結合である。そのような用途には、集積回路チップに対する金属リードフレームの結合、リードフレームに対するチップの結合、リードフレーム相互の結合、チップキャリアに対するチップの結合及び熱拡散器 (heat-spreader) に対するチップの結合が含まれる。

以下の実施例により本発明について更に説明する。

#### 実施例 1

頭上攪拌機、温度計、ディーン・スターク・トラップ及び凝縮器の最上部に窒素流入口を備えた三つ口の乾燥した12 l フラスコに、5 l のドライNMP及び750 ml のトルエンを加えた。このフラスコに、攪拌しながら、503.64 g (1.62モル) のODPA、次いで24 g (.096モル) のG<sub>1</sub>及び96 g (平均分子量が841であるシロキサンジアミン、114モル) のG<sub>9</sub>を添加した。反応物を4時間攪拌し、次に577.92 g (1.41モル) のBAPPを添加した。反応物を一晩攪拌し、次に250 ml のドライNMP及び18 g のDABCOを添加した。反応物を加熱して還流し、水を除去した。ポット温度を約155℃から約172℃まで緩やかに上昇させながら、還流を4時間続けた。この間に約120 ccの水相を除去した。その後、真空により約3

5~40%の溶媒を除去した。反応混合物を約80℃まで冷却し、水に沈殿させた。混合物を濾過し、洗浄し、脱イオン水中に再スラリー化し、再度濾過した。

次に沈殿を105℃で3日間乾燥した。

#### 実施例 2~7

異なるモノマーを用いて実施例1を繰り返した。次の表にこれらのポリイミドシロキサン接着剤の調製についてまとめた。

ガラス転移温度 $T_g$ は動力学的热分析(DMTA)により測定した。 $T_g$ は、昇温速度4℃/分、引張モード、1Hzにおいて $\tan \delta$ のピークが消失する温度とした。

実施例	二無水物 (pbw)	ジアミン(pbw)	シロキサンジアミン (pbw)	$T_g/^\circ\text{C}$
1	503.64 ODPA	577.92 BAPP	24 G <sub>1</sub> + 96 G <sub>2</sub> (MW=841)	208
2	490.8 ODPA	610.4 BAPP	100.28 G <sub>1</sub> , (MW=1108)	227
3	71.95 ODPA	28.36 TDA	67.73 G <sub>2</sub> (MW=841)	215
	+34.42 6FDA	23.65 APB	37.5 G <sub>2</sub> (MW=841)	124
4	38.93 ODPA	63.91 TDA	194.93 G <sub>2</sub> (MW=867)	185
5	241.16 BTDA	40.8 APB	1.0 G <sub>1</sub> + 10.0 G <sub>2</sub> (MW=841)	187
6	45.7 BPDA	21.64 TDA	311.21 G <sub>2</sub> (MW=860)	62
7	167.15 ODPA			

#### 実施例 8

実施例1のポリイミドシロキサンを窒素中190℃で15時間加熱して分子量を増加させ、次にNMPに溶解し、5ミクロンのカートリッジフィルターを通して溶液を濾過して、固形分が21重量%であって粘度が95ポアズである約3.5lの溶液を得た。この溶液を約100ccのNMPで更に希釈して粘度を減少させ、次にユーピレックスSGAポリイミド(ウベ製)をコートするのに用いた。このポリイミドは幅約30cm(12インチ)、厚さ約51 $\mu\text{m}$ (2ミル)のロール形状で使用した。ポ

リイミドシロキサン溶液の入ったトラフ及び厚さを制御するナイフを備えた2台のロールコーターに該ポリイミドシートを通し、次に93℃に設定したゾーン1

(長さ約12m (40フィート)) 及び177℃に設定したゾーン2 (長さ約34m (110フィート)) の2台のゾーン加熱オープンに通した。該ポリイミドを毎分7.6mの速度でコートした。第1の面をコートした後、片面シートを同一条件下で再度コーターに通して、実施例1のポリイミドシロキサンをポリイミドの各面にコートした。シートの全厚さは約91 $\mu$ m (3.6ミル) であった。

#### 実施例9

実施例2のポリイミドシロキサンをNMPに溶解し、5ミクロンのカートリッジフィルターを通して溶液を濾過して、固形分が16重量%であって粘度が9.0ポアズである約3.51の溶液を得た。このポリイミドシロキサンを実施例8と同様に使用して、実施例2のポリイミドシロキサンをポリイミドの各面にコートした。シートの全厚さは約91 $\mu$ m (3.6ミル) であった。

#### 実施例10

実施例3のポリイミドシロキサンを200℃で19時間加熱して分子量を増加させ、次にNMPに溶解し、5ミクロンのカートリッジフィルターを通して溶液を濾過して、固形分が24重量%であって粘度が7.5ポアズである約3.51の溶液を得た。このポリイミドシロキサンを実施例8と同様に使用して、実施例3のポリイミドシロキサンをポリイミドの各面にコートした。シートの全厚さは約91 $\mu$ m (3.6ミル) であった。

#### 実施例11

実施例4のポリイミドシロキサンをシクロヘキサノンに溶解して、固形分が25重量%であって均一であるが不透明な溶液を得た。厚さ約130 $\mu$ m (5ミル)、幅約1.3cm (約0.5インチ) のPET (ポリエチレンテレフタレート) フィルムストリップを該ポリマー溶液に浸漬し、次につり下げて液を切り5日間空気乾燥させた。コートフィルムの厚さは約160 $\mu$ m (約6.3ミル) であった。

#### 実施例12

厚さ約102 $\mu$ m (約4ミル) のナイロン6-6フィルムを実施例11と同様にコート

した。コートフィルムの厚さは約 $152\mu\text{m}$  (約6ミル) であった。

#### 実施例13

実施例5のポリイミドシロキサンをシクロヘキサノンに溶解して、固形分が25重量%の溶液を得た。厚さ約 $51\mu\text{m}$  (2ミル) のカプトンHストリップを該ポリマー溶液に浸漬し、液を切った。コートストリップを次に $150^{\circ}\text{C}$ のオープン中で約1時間乾燥させた。コートフィルムの厚さは約 $102\mu\text{m}$  (約4ミル) であった。

#### 実施例14

実施例6のポリイミドシロキサンをNMPに溶解して、固形分が25重量%の溶液を得た。厚さ約 $51\mu\text{m}$  (2ミル) のポリイミドフィルム (デュポン製カプトンH) ストリップを該ポリマー溶液に浸漬し、液を切り空気乾燥させた。該ストリップを更に $200^{\circ}\text{C}$ のオープン中で約1時間乾燥させた。

#### 実施例15

厚さ約 $25\mu\text{m}$  (1ミル) のカプトンHストリップを用いたことを除き、実施例14を繰り返した。

#### 実施例16

実施例6のポリイミドシロキサンをジグリムに溶解して、固形分が40重量%の溶液を得た。10ミクロンのフィルターを通し、次いで1ミクロンのフィルターを通して溶液を濾過した。幅約5.9cm (約2.3インチ) 、厚さ約 $51\mu\text{m}$  (2ミル) であって長さ約15cm (約6インチ) のカプトンHストリップを上記溶液に通し、空気乾燥下に数日間つり下げた。

#### 実施例17

実施例8のコートテープからストリップ (約 $1\text{cm}^2$ ) を切り出し、アロイ42の金属片と、PMDA-ODAポリマーで予備コートした1枚のシリコンウェファ어의コート面との間に置いた。(予備コートは、0.17%の3-アミノプロピルトリエトキシシランの溶液を約10cm (4インチ) のシリコンウェファ어上に、5000rpmで30秒間スピンコートし、次いで15%のPMDA-4,4'-ODAポリアミン酸の75/25のNMP/キシレン溶液を3000rpmで30秒間スピンコートし、窒素雰囲気中で毎分 $5^{\circ}\text{C}$ で6

0分間で350℃まで昇温して乾燥することにより行った。) 積層物を圧力を印加せずに275℃のホットプレート上に10秒間置いた。次に、約2.5kg (5.5ポンド) の圧力を10秒間印加し、積層物を取り出してHMPモデル1750ダイ剪断試験機で接着試験を行った。4個の積層物について試験を行い、平均値をとって、25kg/cm<sup>2</sup>以上の剪断接着強度を得た。

#### 実施例18～25

実施例9～16のテープを用いて実施例17を繰り返した。次の表に結果を示す。

実施例	実施例によるテープ	ホットプレート 温度 (℃)	剪断接着 (kg/cm <sup>2</sup> )
17	8	275	> 25
18	9	350	> 25
19	10	275	> 25
20	11	225	> 25
21	12	225	> 25
22	13	275	> 25
22A	13 (A) <sup>1</sup>	275	> 25
22B	13 (B) <sup>2</sup>	275	> 25
23	14	275	> 25
24	15	275	> 25
25	16	250	> 25

<sup>1</sup> 実施例13と同様であるが、銅と未コートシリコンウェファーとの間に挟んだ。

<sup>2</sup> 実施例13と同様であるが、セラミックと未コートシリコンウェファーとの間に挟んだ。

これらの実施例から、様々な表面間に強固な結合を形成するのに本発明の3層フィルムを使用し得ることが示された。



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.  
PCT/US 94/01682

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 5 C09J183/10 C09J7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 5 C09J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 284 803 (OCCIDENTAL) 5 October 1988 see page 20, line 5 - line 10; claims 1,25	1-20
Y	EP,A,0 518 060 (OCCIDENTAL) 16 December 1992 see page 5, line 40 - line 52	1-20
Y	US,A,3 740 305 (HOBACK ET AL) 19 June 1973 cited in the application see claims 1,12	1-20
A,P	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-191755 & JP,A,5 117 622 (SUMITOMO) 14 May 1993 see abstract	1-20
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 July 1994

Date of making of the international search report

15. 07. 94

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 3618 Patentlaan 2  
NL - 2210 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 631 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lentz, J

FIRM PCT/ISA/210 (patent search) July 1994

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.  
PCT/US '94/01682

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 4 829 131 (LEE) 9 May 1989 see column 4, line 50 - line 54; claim 1 -----	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of sheet 6) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 94/01682

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0284803	05-10-88	CA-A- 1299801	28-04-92
		JP-A- 63260924	27-10-88
		US-A- 4956437	11-09-90
		US-A- 4973645	27-11-90
		US-A- 4957993	18-09-90
EP-A-0518060	16-12-92	US-A- 5209981	11-05-93
		JP-A- 5178992	20-07-93
US-A-3740305	19-06-73	NONE	
US-A-4829131	09-05-89	CA-A- 1321442	17-08-93
		EP-A- 0328028	16-08-89
		JP-A- 2147630	06-06-90

Form PCT/ISA/II (patent family search) (July 1992)

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I
C O 9 J 7/02	J K D	6904-4 J	
179/08	J G E	9285-4 J	
183/08	J G F	7729-4 J	
H O 1 L 23/50	Y	8509-4 E	
(71) 出願人	ロイスタチエル	セルジオ	アール
	アメリカ合衆国	ニューヨーク州	14228
	アムハースト	ブルーバード	レーン
	1		
(71) 出願人	ティーレル	ジョン	エイ
	アメリカ合衆国	ニューヨーク州	14221
	ウィリアムスヴィル	イースト	バイン
	レイク	83	
(72) 発明者	ローゼンフェルド	ジェロルド	シー
	アメリカ合衆国	ニューヨーク州	14228
	アムハースト	ウィローグリーン	ドラ
	イヴ	18	
(72) 発明者	ロイスタチエル	セルジオ	アール
	アメリカ合衆国	ニューヨーク州	14228
	アムハースト	ブルーバード	レーン
	1		
(72) 発明者	ティーレル	ジョン	エイ
	アメリカ合衆国	ニューヨーク州	14221
	ウィリアムスヴィル	イースト	バイン
	レイク	83	